

УДК 648.18:661.185.6

Л. С. Ещенко, А. Д. Алексеев, А. И. Сумич, Г. М. Жук
Белорусский государственный технологический университет

РАЗРАБОТКА СОСТАВА СОЛЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ МАЛОФОСФАТНЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Исследовано влияние содержания метасиликата натрия, жидкого стекла и массового соотношения «матрица»/карбонат натрия в составе солевой композиции на гигроскопичность, поверхностную активность и моющую способность малофосфатных моющих средств. Для оптимизации состава солевой композиции использовали трехфакторный эксперимент на основе близкого к D-оптимальному плану Коно. Определены оптимальные значения исследуемых факторов для каждого критерия оптимизации, получены уравнения частных функций полезности и рассчитаны значения обобщенного критерия оптимизации в каждой строке плана эксперимента. Получен полином второй степени, отражающий зависимость обобщенного критерия оптимизации от трех переменных факторов – содержания метасиликата натрия (x_3), жидкого стекла (x_2) и массового соотношения «матрица»/карбонат натрия (x_1) следующего вида $W = 0,7367 + 0,0798x_1 - 0,1310x_2 - 0,3410x_3 - 0,0015x_1x_2 + 0,0021x_1x_3 + 0,0050x_2x_3 - 0,0009x_1^2 + 0,0096x_2^2 + 0,0110x_3^2$.

Показано, что оптимальные значения гигроскопической точки, моющей способности и поверхностной активности достигаются при двух различных составах солевой композиции. На основании совокупности полученных данных предложен оптимальный состав солевой композиции, включающий 4 мас. % жидкого стекла, 4 мас. % метасиликата натрия и образующийся при массовом соотношении «матрица»/карбонат натрия, которое равняется 43,60.

Ключевые слова: моющее средство, солевая композиция, метасиликат натрия, жидкое стекло, сесквикарбонат натрия, оптимизация, математическое планирование.

L. S. Yeshchanka, A. D. Alekseev, A. I. Sumich, G. M. Zhuk
Belarusian State Technological University

BUILDER COMPOSITION DEVELOPMENT FOR LOW-PHOSPHATIC DETERGENTS

The effect of a content of sodium metasilicate, water glass, and the "matrix" / sodium carbonate mass ration in composition of builder on hygroscopicity, surface activity and detergency of the low-phosphatic detergents are investigated. In order to optimize the composition of the builder 3 factorial experiment based on close to D-optimal plan Kono has been used. The optimal values of the investigated factors for each criterion optimization are determined, equations of private utility functions are obtained and values of the generalized optimization criterion in each row of the experimental design are calculated. As a result, the second-degree polynomial as the dependence of the generalized criterion optimization on three variables – the content of sodium metasilicate (x_3), water glass (x_2) and the mass ratio of the "matrix" / carbonate solution (x_1) the following type $W = 0.7367 + 0.0798x_1 - 0.1310x_2 - 0.3410x_3 - 0.0015x_1x_2 + 0.0021x_1x_3 + 0.0050x_2x_3 - 0.0009x_1^2 + 0.0096x_2^2 + 0.0110x_3^2$ is derived. It is shown that the optimum value of hygroscopic point, detergency and surface activity is achieved at two different compositions of the builder. Based on the totality of the data, the optimal composition of the builder comprising 4 wt. % of water glass, 4 wt. % of sodium metasilicate, and the resulting mass ratio "matrix" / sodium carbonate equal to 43.60 is offered.

Key words: detergent, builder, sodium metasilicate, liquid glass, sodium sesquicarbonate, optimization, mathematical planning.

Введение. Синтетические моющие средства (СМС) представляют сложную смесь, состоящую из множества компонентов (как минимум 10–15), каждый из которых выполняет определенную функцию в процессе стирки. Производимые в Республике Беларусь и странах постсоветского пространства СМС имеют низкую конкурентоспособность, что обуслов-

лено традиционностью их рецептуры (высокое содержание фосфатов, наличие дорогостоящих импортных ингредиентов – трилона Б, цитратов, цеолитов и т. д.) и способов получения, не обеспечивающих требуемого качества, в частности, по гранулометрическому составу, слеживаемости, насыпной плотности, пылеобразованию и другому (получение

механическим смешением) или являющихся энергозатратными (получение распылительной сушкой).

На кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии в течение ряда лет ведутся исследования, направленные на разработку малофосфатных и бесфосфатных солевых композиций и способов их получения. В работе [1] отмечена целесообразность использования вторичного сырья (солевой смеси), образующегося на ОАО «БМЗ» (г. Жлобин) в результате упаривания раствора, полученного путем обессоливания сточных вод методом обратного осмоса, как сравнительно дешевого источника сульфата и хлорида натрия. Было также показано [2, 3], что при напылении водных растворов протонсодержащих реагентов на поверхность нейтрализующих веществ образуются порошкообразные продукты с влажностью не выше 8–9 мас. %, которые включают производные протонсодержащих реагентов (соли) и карбонатсодержащие соединения, в частности, сесквикарбонат натрия. Полученные продукты представляют интерес как основа для создания многокомпонентных солевых композиций для порошкообразных СМС.

Целью данной работы явилась разработка оптимального состава многокомпонентной солевой композиции для малофосфатных моющих средств, получаемой на основе протонсодержащего реагента (ортофосфорной кислоты), карбоната натрия и солевой смеси, образующейся на ОАО «БМЗ».

Основная часть. Исходными реагентами служили термическая ортофосфорная кислота, карбонат, гидрокарбонат натрия, солевая смесь, жидкое стекло (мас. %: Na_2O – 11,7; SiO_2 – 33,8), карбамид, метасиликат натрия технический. В соответствии с химическим анализом солевая смесь включает, мас. %: Na_2SO_4 – 55,0; NaCl – 38,2; Na_2CO_3 – 0,6; нерастворимый остаток – 0,5; свободная вода – 5,7. Солевую композицию получали в высокоскоростном блендере мощностью 700 Вт в два этапа: получение «матрицы» путем смешения

влажной солевой смеси с карбонатом и гидрокарбонатом при молярных соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$, обеспечивающих связывание свободной воды в кристаллогидратную и равных 0,75:1,0:0,5 [1]; введение к «матрице» метасиликата натрия и дополнительное количества карбоната натрия и напыление на образующуюся смесь раствора ортофосфорной кислоты, содержащего карбамид, при молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 6,0$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4,0$ [4]. Фазовый состав солевой композиции определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «Bruker» AXS (Германия).

Моющее средство на основе полученной солевой композиции готовили путем добавления к ней NaKMnO_4 , оптического отбеливателя, энзимов, отдушки и напыления разбавленного жидкого стекла и поверхностно-активных веществ. Моющую способность наработанных образцов моющих средств определяли в соответствии с ГОСТ 22567.15–95, гигроскопическую точку – эксикаторным методом, поверхностную активность рассчитывали на основании данных по поверхностному натяжению, определенных сталагмометрическим методом по методике [5].

С целью оптимизации состава солевой композиции использовали трехфакторный эксперимент на основе близкого к D-оптимальному плану Коно [6, 7]. Независимыми переменными (факторами) явились x_1 – массовое соотношение «матрица»/карбонат натрия; x_2 – массовая доля жидкого стекла по отношению ко всей смеси; x_3 – массовая доля метасиликата натрия по отношению ко всей смеси. Уровни варьирования факторов в кодированном и натуральном выражении представлены в табл. 1. При нахождении оптимальных значений переменных критериями оптимизации явились Y_1 – гигроскопическая точка, мас. %; Y_2 – поверхностная активность, мДж · м⁻²; Y_3 – моющая способность, %. Была составлена матрица планирования из 14 опытов, на основании которой наработаны образцы солевых композиций и моющих средств на их основе (табл. 2).

Таблица 1

Уровни варьирования факторов

Единицы измерения факторов	Уровни варьирования факторов								
	x_1 – массовое соотношение «матрица»/Na ₂ CO ₃			x_2 – содержание жидкого стекла, мас. %			x_3 – содержание метасиликата натрия, мас. %		
Кодированные единицы	–1	0	+1	–1	0	+1	–1	0	+1
Физические единицы	60:30	60:45	60:60	4	8	12	4	8	12

Таблица 2

План эксперимента

Номер образца	Факторы			Критерии оптимизации		
	Массовое соотношение «матрица»/карбонат натрия	Содержание, мас. %		Гигроскопическая точка, %	Поверхностная активность, мДж · м ⁻²	Моющая способность, %
		жидкого стекла	метасиликата натрия			
1	60:30	4	4	68,1	191,0	163,0
2	60:60	4	4	69,1	182,5	150,5
3	60:30	12	4	67,5	214,5	165,5
4	60:60	12	4	68,4	163,0	115,0
5	60:30	4	12	65,1	203,0	125,0
6	60:60	4	12	67,5	180,0	142,4
7	60:30	12	12	66,3	180,0	122,8
8	60:60	12	12	68,0	165,0	161,3
9	60:60	8	12	66,7	183,0	109,3
10	60:45	12	12	67,9	204,0	149,2
11	60:30	8	12	64,8	203,0	93,3
12	60:45	4	12	65,1	221,0	182,7
13	60:60	12	8	68,6	143,0	112,0
14	60:45	8	8	68,7	160,0	176,8

Согласно данным рентгенофазового анализа, независимо от условий получения в составе солевых композиций можно выделить карбонатсодержащие, фосфатсодержащие фазы и кристаллические фазы хлорида, сульфата натрия. Карбонатсодержащие фазы представлены $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а фосфатсодержащие – как $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При этом содержание фосфатов в пересчете на P_2O_5 не превышает 3–4 мас. %.

После компьютерной обработки экспериментальных данных в электронных таблицах Microsoft Excel были получены математические модели, адекватно описывающие зависимость Y_1 , Y_2 , Y_3 от их состава:

$$Y_1 = 68,19 + 0,68x_1 + 0,17x_2 - 0,9x_3 - 0,16x_1x_2 + 0,28x_1x_3 + 0,5x_2x_3 - 0,3x_1^2 + 0,53x_2^2 - 1,03x_3^2;$$

$$Y_2 = 170,45 - 11,24x_1 - 2,99x_2 - 0,26x_3 - 3,07x_1x_2 + 2,45x_1x_3 - 5,3x_2x_3 - 20,05x_1^2 - 0,55x_2^2 + 37,63x_3^2;$$

$$Y_3 = 162,08 - 3,42x_1 - 7,06x_2 - 8,99x_3 - 3,95x_1x_2 + 14,17x_1x_3 + 3,03x_2x_3 - 42,79x_1^2 + 21,86x_2^2 - 1,64x_3^2.$$

Отрицательные коэффициенты указывают на то, что увеличение значения соответствующего фактора снижает величину контролируемого параметра значения. Сопоставительный анализ полученных уравнений регрессии показывает, что гигроскопическая точка, поверхностная активность и моющая способность порошков в зависимости от их состава изменяются

неоднозначно. Оптимальные значения данных физико-технических свойств имеют образцы разных составов: максимальная гигроскопичность свойственна порошку состава $x_1 = +1$, $x_2 = -1$, $x_3 = -1$; лучшие поверхностно-активные и моющие свойства проявляют порошки состава $x_1 = 0$, $x_2 = -1$, $x_3 = +1$.

Это потребовало решения компромиссной задачи оптимизации, целью которой является определение таких значений массового соотношения «матрица»/карбонат натрия, содержания карбоната натрия, жидкого стекла и метасиликата натрия, при которых достигается наилучшее сочетание свойств Y_1 , Y_2 и Y_3 .

Для определения оптимальных значений исследуемых факторов для каждого критерия оптимизации получены уравнения частных функций полезности (d_i) и рассчитаны значения обобщенного критерия оптимизации (W_i) в каждой строке плана по следующим формулам:

$$d_i = e^{-e^{(b_0 + b_1 y_i)}};$$

$$W_i = (d_{1i} d_{2i} d_{3i})^{1/3},$$

где b_0 и b_1 – коэффициенты, определяемые по кривым $W_i = f(y_i)$ [6]. По данным табл. 3 определены коэффициенты результирующего аппроксимирующего полинома

$$W_i = 0,7367 + 0,0798x_1 - 0,1310x_2 - 0,3410x_3 - 0,0015x_1x_2 + 0,0021x_1x_3 + 0,0050x_2x_3 - 0,0009x_1^2 + 0,0096x_2^2 + 0,0110x_3^2.$$

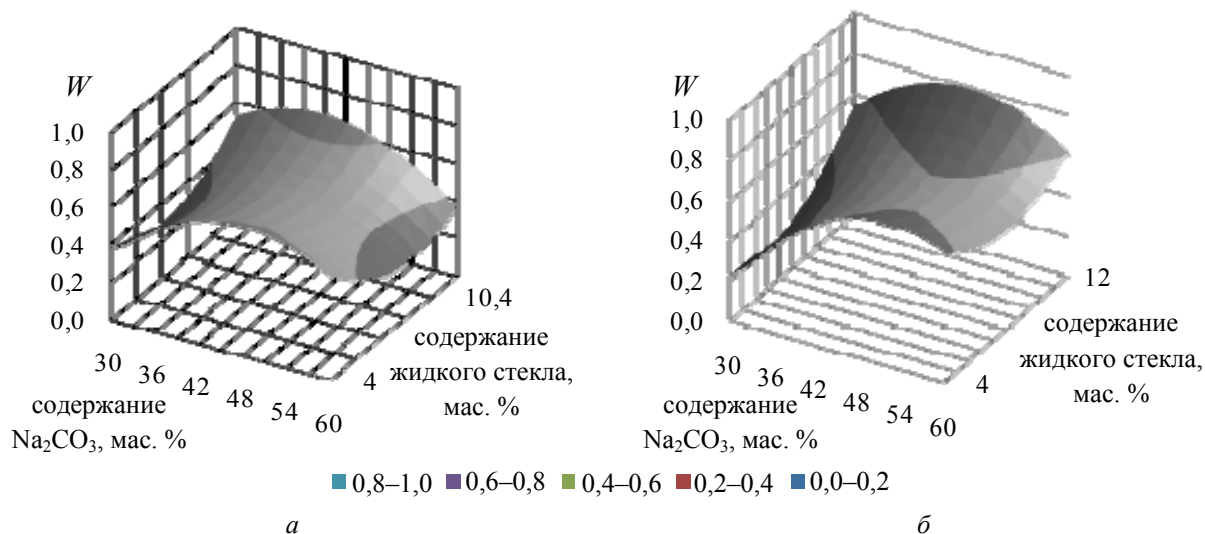
Таблица 3

План эксперимента с расчетом обобщенного критерия оптимизации

Номер образца	Факторы			Значение частных функций полезности			Значение обобщенного критерия оптимизации W_i
	X_1 , «матрица»/сода	X_2 , мас. %	X_3 , мас. %	$d_1(Y_1)$	$d_2(Y_2)$	$d_3(Y_3)$	
1	60:30	4	4	0,8819	0,7826	0,8799	0,8468
2	60:60	4	4	0,8009	0,6826	0,9500	0,8038
3	60:30	12	4	0,8939	0,9305	0,8058	0,8752
4	60:60	12	4	0,3275	0,3479	0,9093	0,4697
5	60:30	4	12	0,4925	0,8771	0,1137	0,3662
6	60:60	4	12	0,7255	0,6472	0,7991	0,7213
7	60:30	12	12	0,4572	0,6472	0,4974	0,5280
8	60:60	12	12	0,8730	0,3863	0,8700	0,6645
9	60:60	8	12	0,2354	0,6893	0,6081	0,4621
10	60:45	12	12	0,7902	0,8830	0,8623	0,8442
11	60:30	8	12	0,0500	0,8771	0,0500	0,1299
12	60:45	4	12	0,9500	0,9500	0,1232	0,4809
13	60:60	12	8	0,2782	0,0500	0,9246	0,2343
14	60:45	8	8	0,9351	0,2910	0,9286	0,6322

На основании полученного уравнения регрессии построены поверхности отклика, представленные на рисунке. Седловидная форма поверхностей отклика для W_i при фиксированных значениях d_3 свидетельствует о том, что оптимальный состав образцов солевых композиций достигается по меньшей мере при двух различных составах. С помощью метода итераций рассчитаны оптимальные значения факторов при максимальных значениях обобщенного критерия оптимизации. В результате

предложен оптимальный состав солевой композиции и соотношения между реагентами при получении солевой композиции: содержание метасиликата натрия – 4 мас. %, жидкого стекла – 4 мас. %, массовое соотношение «матрица»/карбонат натрия 43,6. Моющее средство на основе данной солевой композиции имеет гигроскопическую точку, равную 69%, поверхностная активность и моющая способность 1%-го водного раствора – 201 мДж · м⁻² и 200%.



Поверхности отклика для обобщенного критерия оптимизации W_i при содержании метасиликата натрия:
а – 8 мас. %; б – 12 мас. %

Заключение. Исследовано влияние состава солевой композиции, образующейся в результате смешения карбоната, гидрокарбоната натрия с солевой смесью – вторичным сырьем, образующимся на ОАО «БМЗ», раствором ортофосфорной кислоты, метасиликатом натрия и жидким стеклом при получении малофосфатного СМС на его основе на гигроскопическую точку, поверхностную активность и моющую способность.

С помощью математического метода планирования эксперимента установлены зависи-

мости данных физико-технических свойств от содержания метасиликата натрия, жидкого стекла и массового соотношения «матрица»/карбонат натрия в виде уравнений регрессии. На основании уравнений частных функций полезности рассчитаны значения обобщенного критерия оптимизации и предложен оптимальный состав солевой композиции, на основании которой получено моющее средство с моющей способностью 200%, гигроскопической точкой 69% и поверхностной активностью 1%-го раствора 201 мДж · м⁻².

Литература

1. Ещенко Л. С., Сумич А. И., Алексеев А. Д., Павлович В. Л., Ганноченко К. И. Состав для чистки твердой поверхности: заявка на пат. № а20121001 Респ. Беларусь / заявитель Бел. гос. технол. ун-т. № а 20121001; заявл. 05.07.2012.
2. Сумич А. И., Ещенко Л. С., Алексеев А. Д. Получение малофосфатных и бесфосфатных моющих средств полифункционального действия // VI Міжнародна науково-технічна конференція Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем. У 2 т. Одеса, 2013. Т. 1, С. 207–208.
3. Сумич А. И. О «сухом» способе получения многокомпонентных неорганических материалов для моющих средств // Технологія-2013: матеріали міжнар. наук.-техн. конф. У 2 ч. Северодонецьк, 2013. Ч. 1. С. 137–138.
4. Сумич А. И. Особенности образования сесквикарбоната натрия в системе Na₂CO₃ – H₃PO₄ – H₂O // IV Всеросс. конф. по химич. технол., Всеросс. молодежная конф. по химич. технол., Всеросс. школа по химич. технол. для молодых ученых и специалистов, Всерос. симпозиум по химии и технол. экстракции и сорбции: тез. докл. конф. в 5 т.: Москва, 2012. Т. 1. С. 217–218.
5. Зимон А. Д., Лещенко И. Ф. Коллоидная химия. М.: Агар, 2003. 320 с.
6. Репин С. В., Шепин С. А. Математические методы обработки статистической информации с помощью ЭВМ. Минск: Университетское, 1990. 128 с.
7. Уемпен Ф., Пейн Д. Excel 97. Серия «Enter». Ростов-на-Дону: Феникс, 1998. 592 с.

References

1. Yeshchanko L. S., Sumich A. I., Alekseev A. D., Pavlovich V. L., Gannochenko K. I. *Sostav dlja chistki tverdoj poverhnosti* [Composition for cleaning of solid surface]. Patent BY, no. a 20121001, 2012.
2. Sumich A. I., Yeshchanko L. S., Alekseev A. D. [Obtaining low-phosphatic and phosphate-free multifunctional detergents]. *VI Mizhnarodna nauково-tehnichna konferencija Novitni energo- ta resursozberigajuchi himichni tehnologii' bez ekologichnyh problem* [VI International Scientific Conference New energy- and resource-saving chemical technologies without environmental problems]. Odessa, 2013, vol. 1, pp. 207–208 (in Russian).
3. Sumich A. I. [On the “dry” producing process of multicomponent inorganic materials for detergents]. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Materials of the International Scientific and Technical Conference]. *Tehnologija-2013* [Technology-2013], Severodonetsk, 2013, vol. 1, pp. 137–138 (in Russian).
4. Sumich A. I. Features of sodium sesquicarbonate formation in the Na₂CO₃ – H₃PO₄ – H₂O. *IV Vseross. konf. po himich. tehnol., Vseross. molodezhnaja konf. po himich. tehnol., Vseross. shkola po himich. tehnol. dlja molodyh uchenyh i specialistov, Vseros. simpozium po himii i tehnol. jekstrakcii i sorbcii* [IV All-Russian Conference on Chemical Engineering, National Youth Conference on Chemical Technology, All-Russian School of Chemical Engineering for Young Scientists and Specialists, Russian Symposium on Chemistry and Technology of extraction and sorption]. Moscow, 2012. vol. 1, pp. 217–218.
5. Zimon A. D. *Kolloidnaja himija* [Colloid chemistry]. Moscow, Agar Publ., 2003. 320 p.
6. Repin S. V., Shepin S. A. *Matematicheskie metody obrabotki statisticheskoy informacii s pomoshh'ju JeVM* [Mathematical methods of statistical information on a computer]. Minsk, University Publ., 1990. 128 p.

7. Uempen F., Peir D. *Excel 97. Serija «Enter»*. [Excel 97. Series «Enter»]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2007. 592 p.

Информация об авторах

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Алексеев Анатолий Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ada@belstu.by

Сумич Андрей Иванович – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: su-mich@belstu.by

Жук Галина Михайловна – научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galm@belstu.by

Information about the authors

Yeshchanka Lyudmila Semenovna – D. Sc. Engineering, professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – Ph. D. Chemistry, assistant professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Sumich Andrey Ivanovich – assistant lecturer, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sumich@belstu.by

Zhuk Galina Mikhaylovna – researcher, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galm@belstu.by

Поступила 19.03.2015